NUM

Details Frext Mills Image HTML

Ready

FULL

## ⑩ 日本国特許庁 (JP)

①特許出願公開

# ⑩ 公開特許公報 (A)

昭55-7814

⑤Int. Cl.³C 08 L 83/04 33/08

識別記号

庁内整理番号 7167—4 J 6779—4 J ④公開 昭和55年(1980) 1月21日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 7 頁)

### 匈加硫可能なゴム組成物

②特 願 昭53-78623

②出 願 昭53(1978) 6 月30日

⑩発 明 者 松岡博史

市原市有秋台西1-6

仰発 明 者 角村真一

市原市有秋台西1-6

⑩発 明 者 三輪喬

市原市青葉台 5 -10-9

⑫発 明 者 岸本圭一

市原市青葉台3-5-14

⑪出 願 人 トーレ・シリコーン株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目

8番地

⑩代 理 人 東レ株式会社

明 組 花

1 登明の名称

加硫可能なゴム組成物

- 2. 特許請求の範囲
  - 1. (A) 平均組成式 RaSiO4-a (式中、Rは置換もしくは非関換の一価炭化水業基を扱わし、Rのうちの0.02~1.0 モルガはビニル基である。aは1.90~2.05の数である。)で示され、頂合度が2,000以上のオルガノボリンロキサン10~90度量部(B) ムーニー粘度(ML1+4・100℃)10~80の範囲のアクリル生ゴム90~10重
    - (C) オルガノンロキサンーアクリル酸エステル共重合体を、成分(A) および(B) の合計 100 重量部に対して 5 ~ 5 0 重量部、および
    - (D) 有機過酸化物を成分(A) および(B) の合計 100重量部に対して0.1~15重量部 よりなる加研可能なゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明はオルガノポリシロキサンとアクリル生ゴムおよびオルガノシロキサンーアクリル酸エステル共直合体とをプレントしてなる加強可能なゴム組成物に関するものである。

従来からシリコーンゴムは耐熱性、耐寒性、耐寒性、耐飲性、電気特性などの筋性質にすぐれているため、特に機械、電気、化学などの工業的分野で広く使用されているが、反面溶剤、油、薬品などに対する膨稠度が大きく、物性低下や変形をきたす欠点を有しているため、改善を要望されている分野とか全く使用できない分野があった。

また、一方アクリルゴムは耐熱性および耐油 性、特に耐潤滑油性にすぐれているが、耐寒性が わるく、また混練作業性がわるいため、ごく限 られた分野にしか使用されていない。

これらの二種の特徴あるゴムをプレンドする ことにより、それぞれの長所を合せ持ち、それ ぞれの短所を補い合うゴムを製造することは考

特朗昭55-7814(2)

えられることであるが、実際にはオルガノポリ シロキサンとアクリル生ゴムとは親和性が乏し いため、混練することが困難であつた。

すなわち、本発明は

W 平均組成式 RaSiO4-a (式中、Rは置換もしくは非置換の一価炭化水素基を殺わし、Rのうちの0002~10年ル毎はビニル基である。aは190~205の数である。)
 で示され、頂合度が2000以上のオルガノポリンロキサン10~90重量部

(B) ムーニー粘度 ( M L 1+4, 1 0 0 ℃ ) 1 0 ~
8 0 の範囲のアクリル生コムタ 0 ~ 1 0 重量

(C) オルガノシロキサンーアクリル酸エステル 共重合体を成分(A) および(B) の合計 1 0 0 重量 部に対して 5 ~ 5 0 重量部

(D) 有機過酸化物を成分(A) および(B) の合計 100 重量部に対して 0.1~15重量部 よりなる加強可能なゴム組成物に関するもので

基としては、例えば、メチル基、エチル基、ブロビル基、ビニル基、フェニル基をよびそれらのハロゲン置換炭化水素基であるが、分子中のけい素原子に結合する全有機基の0002~10 モル多がビニル基であることが必要とされる。

このピニル基の量が多くても少なくともゴムとしての十分な性質が発現されない。 特に望ましくは 0.1~5 モル あである。 このジオルガノボリシロキサンの重合度は未加硫組成物の成形性および加強後のゴムの機械的特性をよくするために 2.00以上である必要があり、特に4.00以上の通常シリコーン生ゴムと称される高重合度のものが好適である。

なお、このジオルガノポリシロキサンの分子 鎖末端としては水酸菇、アルコキン菇、トリメ チルシリル菇、ジメチルビニルシリル菇、メチ ルフェニルビニルシリル菇、メチルジフェニル シリル菇などが例示されるが、特に限定するも のではない。

(A) 成分のジォルガノポリシロキサンと(B) 成分

のアクリル生ゴムとの混合比率は本発明の目的から重量比で10:90~90:10の範囲で使用される。

本発明に使用される(B)成分のアクリル生ゴムは、アクリル酸アルキルエステルの 1 種または2種以上を主成分とし、これにアクリロニトリル、グリンジルアクリレート、2ークロロエチルビニルエーテルまたは他のラジカル取合性不飽和基を持つモノマーの 1 種または 2 種以上を副成分とした共重合体である。

市版品にはアクリル酸エチルまたはアクリル酸エチルを主成分とした共産合体のものではないのなく、アクリル酸アルキルエステルのエステル部ののサールである。好ましくはアクリルをのであれば使用できる。好ましくはアールをの炭素原子数が5個以下のよのことのである。でものないはは、10~80までも配度(ML1+4、100℃)は、10~80まのものにのころのであり、この範囲の粘度のものであり、このを出ていまた。

→ 学特朗昭55- 7814(3)

分との混合や成形作業が行ないやすい。また、 前記したように、本発明の目的から(A) 成分10 ~90重畳部に対し、(B) 成分90~10重量部 の範囲で使用される。

このようなアクリル酸アルキルエステル共重
 合体の市販品としては、例えば日本オイルシール(制製ノックスタイト1095, 日本ゼオン(制製ニポール AR-31, 東亜ベイント(制製トアアクロンAR6601, などがある。

本発明に使用される(()成分のオルガノショキサンーアクリル酸エステル共重合体は(4)成分をといる分を対しと下するための温練作業性および加工作業性をきわめて容易にするための必須成分である。 この(()成分を製造するためのオルガノショキサンとしては、好ましく使用されるのは一般式

(式中、 R', R' は同種または異種のメチル基、

重合することにより製造される。また、ビニル

茜含有シロキサン単位の1個以上とジオルガノ

シロキサン単位の10個以上が連鎖しているジオルガノボリシロキサンとのブロック共重合体
も使用できる。ビニル茜含有オルガノボリシロキサンの分子類末端は前記の一般式で示したよ

うに特に限定するものではない。

本発明の(C) 成分に使用されるアクリル酸エステルとしては、

一般式 CH:=CHCOOR\*

「式中、R・はアルキル基、アリール基、シクロアルキル基、アルカリール基またはー(CHz)pーの−(CHz)pーの−(CHz)pーの−(CHz)pーの−(CHz)pーの−(CHz)pーのでは、なまたはアルキル基、pは2または3)〕で示されるものが好ましく、特にアクリル酸アルキルエステルが好ましい。特にアルキル茜の炭素原子数が5以上のアクリル酸アルキルエステルを使用した場合には、最終製品としての加硫ゴムの耐油性を低下させるため、アルキル基の炭素原

なお、本発明において好適に使用される l + m の数は 3 0 ~ 1,000 の範囲である。

このピニル 基 含 有 オル ガノ ポリシロ キ サン は 従来 公 知 の 方 法 で 製造 する と とが で き 、 例えば ジメチルン クロシロ キ サン、 メチル フロニルン クロシロキ サン、 フェニル ピニルン クロシロキ サン、 フェニル ピニルン クロシロキ サンの 種 類 と 量 を 適 宜 選択 して アル カリ 金 異の水酸 化物 な ど の 従来 公知の 触媒 を 用 い て 開環

子数が 4 以下のアクリル酸アルキルエステルを 少なくとも 5 0 重量労を併用した方がよい。

また R・ の同梱または異種のアクリル酸エステルを 2 種以上混合して使用してもよく、 特性を調整するため少量のアクリロニトリルや グリンシルアクリレートのようなラジカル 頂合性不飽和基を持つモノマーを併用してもよい。

·特別昭55-- 7814(4)

緒特性から成分(A) および(B) の合計 1 0 0 重量部に対して 5 ~ 5 0 重量部の範囲で使用される。

使用される有機過酸化物の添加量は(A) 成分と (B) 成分の合計 1 0 0 重量部に対して 0. 1 ~ 1 5 重量部の範囲で使用される。

本発明の組成物は(A) ~ (D) の 4 成分以外に天然

ゴムおよび合成ゴム(シリコーンゴムを含む) に通常使用される従来公知の配合物、すなわち、 補強充填削および増量剤として例えばフェーム シリカ、湿式シリカ、石英数粉末、けい藻土。 カーポンプラック、亜鉛塩、塩基性炭酸マグネ シウム、活性炭酸カルシウム、けい酸マグネシ ウム・けい酸アルミニウム、二酸化チタン、タ ルク・製母粉末、硫酸アルミニウム、硫酸カル シウム、硫酸ペリウム、アスペスト、ガラス機、 維、有機補強剤、有機充填剤、加硫助剤として は例えば金属酸化物、アミン類、脂肪酸とぞの 誘導体;可塑剤として例えばポリジメチルシロ キサンオイル,ジフエニルシランジオール,ト リメチルシラノール、フタル酸誘導体、アジビ ン酸誘導体;軟化剤として例えば潤滑油、プロ セスオイル,コールタール,ヒマシ油,密ロウ. リシノール酸、ステアリン酸カルシウム;老化 防止剤としては、フェニレンジアミン類、フォ スフェイト類,キノリン類,クレゾール類,フ ェノール類、ジチオカルバメート金属塩類;耐

熱剤としては例えば酸化鉄、酸化セリウム、水酸化セリウム、ナフテン酸鉄、ナフテン酸セリウム、そのほか着色剤、紫外線吸収剤、難燃剤、耐油性向上剤、発泡剤、スコーチ防止剤、粘溶付与剤、滑剤等を任意に配合できる。

補強充填削はその表面を有機化合物またはオルガノンラン、オルガノンロキサン、オルガノシロキサン、オルガノシラサンなどの有機けいな化合物であらかじめ処理したものを使用してもよい。これらの添加削は似放分をよび凹成分またはそのいづれか一方に予め混合していてもよく、(4)~(1)の4成分を混練する際に混合してもよい。

本発明のゴム組成物を製造するには、(B)成分をバンパリミキサー・ニーダミキサーあるいはニ本ロールにより、よく混練して軟化させておいてから(A)成分と(C)成分を同時にか、あるいは(A)成分を添加混練しついて(C)成分を添加混練しついて(A)成分を添加混練し、最後に(D)成分を添加混練しついて(A)成分を添加混練し、最後に(D)成分を添加混練しる方法、(B)成分を前に同様軟化させておいて

から、 (A) 成分・ (C) 成分・ (D) 成分を同時に添加混 練する方法、(A) 成分, (B) 成分, (C) 成分を上記: キサーまたはロールにより同時に混練し、均一 化しておいてから(0)成分を添加温練する方法、 (A) 成分~(D) 成分全部を上記ミャサーまたはロー ルにより同時に混練する方法、さらには、図成 分にあらかじめ充塡剤, 可塑剤, 軟化剤, 老化 防止剤、加硫剤、加硫促進剤などの添加剤の全 部または 1 部を配合しておいてから、他の 3 成 分を添加混練する方法, 四成分にあらかじめ充 填 刹, 可塑 刹, 軟 化 刹, 老 化 防 止 刹, 加 硫 刹, 加硫促進剤などの添加剤の全部または1部を配 合したものと、AD成分にフェームシリカまたけ 湿式シリカのような補強性充塡削さらには耐熱 性向上剤などの添加剤をあらかじめ配合したも のと、CD成分を上記ミャサーまたはロールによ り混練し、ついでの成分を添加混練する方法を と、適宜使用するととができる。

添加方法,添加顺序、混練方法、混練条件、 混練機器は特に限定されるものではない。ただ し(D) 成分存在時は(D) 成分のあまり分解しないような温度以下で混練することは必要である。

この配合ゴム組成物を加硫するには、通常 80~200℃で数分間~3時間、20~200 Ky/cmlの加圧下で一次加硫し、さらに必要に応じて80~180℃で1~48時間二次加硫してゴム製品とする。

以下に実施例をあげて本発明を説明する。実施例中の配合の値はすべて重量部である。

する末端水酸基ジメチルポリシロキサンよりな る重合度5000のシリコーン生ゴム40部と ムーニー粘度 (ML 1+4 1 0 0 C ) 3 0 のアクリ ル生ゴム(東亜ペイント社製商品名トアアクロ ンAR601)60部とを2本ロールにより混 練して軟化させ、これにニブシルLP(日本シ リカ工業社製湿式シリカ)30部とセライトス ーパーフロス(米国ジョンソンマンピル社製け いそり土)40部を添加してよく混練し、つい で酸化亜鉛5部、アンテージRD(川口化学社 製キノリン系老化防止剤)1部、ステアリン酸 1 部を添加し、均一になるまで混練後、ジクミ ルパーオキサイド ( 純度 4 0 % ) 5.5 部を均一 に混合し、160℃圧力200 Kp/cmlの条件下 に20分間プレス(一次加硫)して厚さ2元の シートを得た。 (実験 Na 1 および実験 Na 2 )

さらに、とれを150℃で4時間熱風循環式 オープンで加熱処理(二次加硫)したものについて緒特性をJIS K-6301により測定した。比較例としてオルガノシロキサンーアク

#### 宴施例 1

こうして得られたオルガノシロキサンーアクリル酸エチル共重合体(I)の10部と35部をとり、それぞれにビニル茜をQ142モル男育有

リル酸エチル共重合体(I)を除いたもの、アクリルゴム単独およびシリコーンゴム単独の場合についても同様の条件で製造、測定した結果を第1投に示した。

ただし、比較例のりち、アクリルンゴム単独については(比較例2)加強剤としてシクミルバーオキサイドのかわりにアンモニウムベサンニートを使用した。また、オルガノンロキサンーアクリル酸エチル共重合体を除いたもので、は、シリコーン生ゴムとのアクリル生ゴムとがきわめてまざりにくいため合体を発した。

第 1 表より本発明組成物がロール作業性が良く、かつ賭物性のパランスの良いゴムであるととがわかる。

第 1 接

夹 験 Ma	1	2	比較例1	比較例2	比較例3
1 7 7 9 = > AR 6 0 1	60	60	60	100	
末端水酸蒸ジメチルポリシロキサン生ゴム (ビニル基含有量 Q 1 4 2 多)	4 0	40	4 0	-	100
オルガノシロキサンーアクリル(Bエテル共重合体(I)	10	3 5	-	-	-
ニブシル LP .	30	30	30	30	3.0
t 5 1 1 2 - 1 - 7 - 2	40	40	40	40	40
散 化 亜 鉛	5	5	- 5	5	5
ァンチージ R D	1	1	1	1	1
ステァリン酸	1	1	1	1	1
ジタミルバーオギサイド(純度40%)	5.5	5, 5	5. 5	-	5, 5
アンモニケムペンソエート	-	-		2, 0	-
ロール作業性	8.	B	難	23	B,
硬 度	69	68	6 5	7 2	6.5
引張り強さ (Kp/m²)	66	70	5 9	8 3	58
伸 び (秀)	220	240	195	3 4 5	190
圧 磁 水 久 虿 (%) (150℃/22閘間)	5 4	48	6 5	71	28
耐油性JISN0.3オイル(150℃/70時間)					
便 废 安 化	-12	-11	-16	-5	-25
体 模 安 化	+20	+21	+27	+15	+36
射 來 性					
舱 化温度 (℃)	-36	- 3 7	-51	~15	-70

奖施例2

水 2.5 L に下記式で扱わされる両末端にビニル基を有するジメチルポリシロキサン

$$CH_{1} = CH - S_{i} - O - \begin{pmatrix} CH_{i} \\ S_{i} - O \\ S_{i} - O \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} CH_{i} \\ S_{i} - O \\ S_{i} - O \\ - S_{i} - CH = CH_{i} \end{pmatrix}$$

600gとアクリル酸プチル480gとドデンルペンセンスルホン酸ソータ10gと過酸酸カリウム5gとを加えて乳化機で乳化した。

この乳化液を 8 0 ℃で 5 時間加熱かくはんする ことにより乳化 直合を行なつた。冷却してから 反応液を 5 多硫酸 アルミニ ウム水溶液中に 注い で共重合体を析出させ、析出物を水洗し、さらにヘキサンで洗浄し、 実空乾燥器に入れて乾燥した。

とうして 7 2 0 g の生ゴム状のオルガノシロ キサンーアクリル酸プチル共 重合体 団が 得られ、 とれの Thermal Gravity Analysis より約55 重量がポリアクリル酸プチル部分で、残りの

約 4 5 重量 あがポリシロキサン部分であること が確認された。

との配合物は 1 箇月後に再びロールで薄膜状にしても均一なシート状になり、 混合状態は良好であつた。

一方、オルガノシロキサンーアクリル酸プチル共産合体(D)を使用せずに、同一のシリコーン生ゴム 3 0 部と、同一のアクリル生ゴム 7 0 部と、シクミルバーオキサイド 4 部とシリカ系充填剤の混合割合を上配の実施例と合わせるため

ニブンル L P 2 0 部とセライトスーパーフロス3 0 部とをロールで混練し、 7 日後 再びロールで薄膜状にしてみると分散が 要く、 均一にならなか つた。 これはシリコーン生ゴムとアクリル生ゴムの分離によるものである。

#### 实施例 3

実験 No. 4 . 5 . 6 化示すように、いすれの場合にもロール作業性は容易でかつ話特性のバランスの良好なゴムが得られた。結果を第 2 投に示した。

また、これらの組成物のうちォルガノシロキ サンーアクリル酸ブチル共産合体(II)を含有しな い場合はロール作業性が悪く、シートを作製することができなかつた。

<b>與験</b> MΩ	4 .	5	6	
トアアクロンA R 6 0 1	7.0	5 0	3 0	
末端水酸基ジメチルポリシロキサン生ゴム(ビニル基を 1モル多含有)	3.0	5 0	70	
オルガノシロキサンーアクリル酸プチル共重合体([])	3 5	3 5	3 5	
= ブ シ ル L P	4 5	4.5	4 5	
酸 化 亜 鉛	10	10	10	
酸化マグネシウム	5	5	5	
ステアリン酸	1 '	1	1	
アンテージ R D	2.	2	2	
2.5ービス(ターシャリプチル・オキン)2.5ーシメチル ヘキサン	2	2	2	
ロール作業性	易	易	易	
便 度(度)	70	70	7 1	
引張り強さ (Kg/cml)	77	7 5	74	
伸び(炙)	210	200	180	
圧縮永久歪(ゅ)150℃/22時間	49	4 1	3 0	
耐油性JISNa 3オイル(150℃/70時間)				
硬度 変化 (度)	-13	1 5	i 7	
体積変化(%)	+15	+21	+25	

ゴム(東亜ベイント社商品名トアアクロロ 3 表の1 4 0 )を 7 0 部、その他の添加例を第 3 表のとかり加えて均一に混合し、実験M 1 と同条件でゴムシートを作製した。(実験M 7 おおびの中サンーアクリル酸エチル共 重合体価を除いたせば、でしてないでした。に数例 4 は本発明に比し混練作業が困難であり、均一にするまで及時間を要した。

宴施例 4

$$CH_{\bullet} = CH - \begin{cases} CH_{\bullet} \\ S & i & O \\ S & i & O \\ CH_{\bullet} \end{cases} CH_{\bullet} \begin{pmatrix} CH & CH_{\bullet} \\ S & i & O \\ CH_{\bullet} \end{pmatrix} \cdot S & i - CH = CH_{\bullet}$$

で示されるジメチルポリシロキサンとメチルピニルポリシロキサンとのブロック共真合体 500 g と を、それ以外の条件、作業方法は実施例 1 と全く同じにして反応させ、705gの生ゴム状のオルガノシロキサンーアクリル酸エチル共真合体側を得た。 これの Thermal Gravity Analysis より約55重量系がポリアクリル酸エチル部分であり、

残りの約45重量がポリシロキサン部分であ

るととが確認された。

部 3 袋

夹 験 No.	7	8	比較例4
トアアクロン A R 7 4 D	7 0	7 0	7 0
末端水酸基ジメチルポリシロキサン生ゴム (ビニル基含有量 4 モル 男)	3.0	5.0	5 0
オルガノシロキサンーアクリル酸エチル共重 合体 ( II )	2 0	40	_
ニプシルLP	3 0	5.0	3 0
セライトスーパーフロス	4 0	4 0	40
アンテージ RD	2	2	2
ステアリン酸	1	1	1
ジクミルバーオキサイド(純産40多)	5. 5	5. 5	5. 5
ロール作業性	B	B	雌
硬 度 (度)	64	6 3	60
引 扱 強 さ (Kg/cdl)	76	78	. 70
伸 び (多)	210	220	190
圧縮永久盃(多) 1 5 0 C/2 2時間)	5 3	. 49	5 8

代 運 人 車 レ 棒 す ム 44

e~ Edi:- Yiew Iools Window Help   ②図22 **   (← →   →   A 3   ☑	
DERWENT-ACC-NO: 1994-222116	
DERWENT-WEEK: 200169	
COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD	
TITLE: New rubber compsn. for improved sliding and resistance	
to abrasion and weather - comprises synthetic rubber and/or natural rubber, and acryl-modified	
poly:organo:siloxane! or graft copolymer deriv. of	•
poly:organo:siloxane! and methacrylate!	
PRIORITY-DATA: 1992JP-0280827 (September 25, 1992)	
PATENT-FAMILY:	
PUB-NO PUB-DATE LANGUAGE PAGES MAIN-IPC	
JP 06157830 A June 7, 1994 N/A 008 C08L 021/00 JP 3221944 B2 October 22, 2001 N/A 008 C08L 021/00	
INT-CL (IPC): C08L007/00, C08L021/00, C08L051/08	
ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06157830A	
BASIC-ABSTRACT:	
The compsn (I) comprising (A) and (B) is new. (A) is synthetic rubber (IIa)	
and/or natural rubber (IIb), 100 pts wt and (B) is acryl-modified	
polyorganosiloxane(s) (III), graft copolymer (IIIa) derived from a mixt. of 5-95 pts wt of polyorganosiloxane (IIIb) and 95-5 pts wt of methacrylate(s)	
(IIIc) or a mixt (IIId) of 70% or more (IIIc) and comonomer of CH2=CR7-COOR8 (IIIc) 30% or less. R1, R2 and R3 are 1-20C hydrocarbon residue opt. substd.	
with chlorine, Y is radically reactive gp(s) or organic gp(s) having -SH gp(s),	
Z1 and Z2 are H, lower alkyl or -SR4R5R6 (R4, R5 and R6 are 1-20C alkyl opt. substd. with halogen, radically reactive gp(s) or organic gp having -SH gp(s)),	
R7 is H or methyl, R8 is (alkoxy)alkyl, cycloalkyl or aryl, m is less than	
10,000, and n is 1 or more.	
(II) 100 pts.wt, (III) 0.5-50 (0.5-40) pts wt and antioxidant, plasticiser, filler, etc. are kneaded previously, vulcanising agent, vulcanising promoter	
and/or vulcanising aid are added, and the obtd. mixt is kneaded to obtain (I).	
ADVANTAGE - (I) has superior sliding and resistance to abrasion, weather, ozone	-
and heat.	
KWIC	
,	
Title - TIX (1):  New rubber compsn. for improved sliding and resistance to abrasion and	
weather - comprises synthetic rubber and/or natural <u>rubber</u> , and acryl-modified poly:organo:siloxane! or graft copolymer deriv, of poly:organo:siloxane! and	
methacrylate!	
Standard Title Terms - TTX (1):	
NEW RUBBER COMPOSITION IMPROVE SLIDE RESISTANCE ABRASION WEATHER COMPRISE SYNTHETIC RUBBER NATURAL RUBBER ACRYL MODIFIED POLY ORGANO POLYSILOXANE GRAFT	
COPOLYMER DERIVATIVE POLY ORGANO POLYSILOXANE POLYMETHACRYLATE	
Details   Text   Text	